



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2014146831/03, 20.11.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
20.11.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 20.11.2014

(45) Опубликовано: 20.11.2015 Бюл. № 32

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Н. Amekura et al. Surface &amp; Coatings Technology 201, 2007, с. 8215-8219]. RU 2451147 C2, 20.05.2012. US 3548189 A1, 15.12.1970. JP 57-11850 A1, 11.01.1982. WO 2014026271 A1, 20.02.2014.

Адрес для переписки:

620002, г. Екатеринбург, К-2, ул. Мира, 19,  
УрФУ, Центр интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

Кортов Всеволод Семенович (RU),  
Зацепин Анатолий Федорович (RU),  
Бунтов Евгений Александрович (RU),  
Гаврилов Николай Васильевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования "Уральский  
федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина" (RU)**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ ЦИНКА КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения имплантированного ионами цинка кварцевого стекла из диоксида кремния с поверхностным слоем, содержащим нанокластеры цинка. Способ может быть использован при создании компонентов микро-(нано-) и оптоэлектронных устройств. Проводят имплантацию ионов цинка в кварцевое стекло и отжиг имплантированного ионами цинка кварцевого стекла в воздушной атмосфере. Имплантацию ионов цинка проводят в импульсном режиме при длительности

импульсов 0,3-0,4 мс, частоте повторения импульсов 12,5-20 Гц, импульсной плотности ионного тока 0,8-0,9 мА/см<sup>2</sup>, дозе облучения (4,5-5)×10<sup>16</sup> ион/см<sup>2</sup>, энергии ионов цинка 30-35 кэВ и температуре диоксида кремния 60-350°C. Отжиг проводят при температуре 800-900°C в течение 50-70 мин в воздушной атмосфере. Техническим результатом изобретения является получение стекла с повышенным уровнем интенсивности излучения в ближней области инфракрасного диапазона. 2 ил., 1 табл., 3 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2014146831/03, 20.11.2014**(24) Effective date for property rights:  
**20.11.2014**

Priority:

(22) Date of filing: **20.11.2014**(45) Date of publication: **20.11.2015** Bull. № 32

Mail address:

**620002, g. Ekaterinburg, K-2, ul. Mira, 19, UrFU,  
Tsentr intellektual'noj sobstvennosti**

(72) Inventor(s):

**Kortov Vsevolod Semenovich (RU),  
Zatsepin Anatolij Fedorovich (RU),  
Buntov Evgenij Aleksandrovich (RU),  
Gavrilov Nikolaj Vasil'evich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe  
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego  
professional'nogo obrazovanija "Ural'skij  
federal'nyj universitet imeni pervogo Prezidenta  
Rossii B.N. El'tsina" (RU)**(54) **METHOD FOR PRODUCING SILICA GLASS IMPLANTED WITH ZINC IONS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention refers to a method for producing silica glass implanted with zinc ions and containing a surface layer with zinc nanoclusters. The method is applicable for manufacturing components of micro- (nano-) and optoelectronic devices. Silica glass is implanted with zinc ions and annealed in air. Zinc ions are implanted in the pulse mode at pulse length 0.3-0.4 ms, pulse repetition frequency 12.5-20 Hz, ionic

flux pulse density 0.8-0.9 mA/cm<sup>2</sup>, irradiation dose (4.5-5)±10<sup>16</sup> ion/cm<sup>2</sup>, zinc ion power 30-35 keV and silica temperature 60-350°C. The annealing procedure is performed at temperature 800-900°C for 50-70 min in air.

EFFECT: producing high near IR radiant intensity glass.

2 dwg, 1 tbl, 3 ex

RU 2 568 456 C 1

RU 2 568 456 C 1

Изобретение относится к способам получения имплантированного ионами цинка кварцевого стекла и может быть использовано при создании компонентов микро-(нано-) и оптоэлектронных устройств, в частности микроминиатюрных источников света для планарных тонкопленочных волноводных систем и оптических интегральных схем.

Известен способ получения имплантированного ионами металлов цинка кварцевого стекла из диоксида кремния с поверхностным слоем, содержащим микрокластеры металла, включающий имплантацию ионов металла в непрерывном режиме (энергия ионов 20 кэВ, доза облучения  $10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>) в кварцевое стекло и отжиг имплантированного ионами кварцевого стекла в воздушной атмосфере [I. Muntele et al. / Surface & Coatings Technology 201 (2007), 8557-8559].

Недостатком способа является малая концентрация люминесцентно-активных нановключений  $Zn_2SiO_4$  за счет образования металлических частиц цинка, что приводит к пониженной интенсивности излучения в зеленой области спектра.

Ближайшим к предложенному способу (прототипом) является способ получения имплантированного цинком кварцевого стекла [H. Amekura et al. / Surface & Coatings Technology 201 (2007), 8215-8219] путем имплантации в диоксид кремния ионов цинка в непрерывном режиме облучения с энергией 60 кэВ, с последующим отжигом полученного материала при температуре 700÷900°C в течение одного часа в кислородной атмосфере. Фаза виллемита образуется при температуре отжига не менее 900°C.

Недостатком способа-прототипа является получение стекла с пониженной удельной интенсивностью излучения в зеленой области спектра 500÷600 нм, а также присутствие в полученном стекле фаз металлического цинка и ZnO, обуславливающих в полученном стекле наличие полос оптического поглощения в спектральной области 250÷350 нм, что приводит к значительному снижению люминесцентной активности в других диапазонах спектра полученного стекла.

Задачей изобретения является создание способа получения кварцевого стекла в виде основы  $SiO_2$ , имеющего зеленое излучение в видимой области (500÷600 нм) с высокой удельной интенсивностью, и обеспечение возможности использования кварцевого стекла в микроминиатюрных устройствах оптоэлектроники и фотоники. Для решения указанной задачи предлагается способ получения имплантированного ионами цинка кварцевого стекла из диоксида кремния с поверхностным слоем, содержащим микрокластеры цинка, включающий имплантацию ионов цинка в кварцевое стекло и отжиг имплантированного ионами цинка кварцевого стекла в воздушной атмосфере, отличающийся тем, что имплантацию ионов цинка проводят в импульсном режиме при длительности импульсов 0,3÷0,4 мс, частоте повторения импульсов 12,5÷20 Гц, импульсной плотности ионного тока 0,8÷0,9 мА/см<sup>2</sup>, дозе облучения  $(4,5÷5) \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, энергии ионов цинка 30÷35 кэВ и температуре диоксида кремния 60÷350°C, а отжиг проводят при температуре 700÷900°C в течение 50÷70 мин.

Фазовый состав полученного стекла определен методом рентгеновской дифракции (фиг. 1). В дифрактограммах имплантированного и отожженного стекла присутствуют рефлексы 110 и 220 (индексы Миллера), соответствующие фазе  $Zn_2SiO_4$ , включающей кристаллические нанокластеры  $Zn_2SiO_4$ , с диаметрами 4÷10 нм, распределенные в поверхностном слое стекла на глубинах 10÷50 нм, и присутствует рефлекс А, соответствующий наличию в стекле кристаллических включений в аморфной основе стекла - диоксиде кремния  $SiO_2$ . Размер и распределение наночастиц контролировалось методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Отсутствие в стекле

фаз металлического Zn и оксида ZnO обеспечивает оптическую прозрачность стекла в спектральной области 200÷350 нм, что способствует повышенной интенсивности люминесценции стекла в зеленой области спектра (500÷600 нм, фиг. 2, сплошная линия).

Кроме того, возникшая в стекле оптическая прозрачность в области 200÷350 нм обеспечивает возможность введения в стекло дополнительных соактиваторов и сенситизаторов люминесценции, имеющих полосы поглощения в этой области спектра и обеспечивающих дополнительное повышение интенсивности излучения стекла в зеленой области спектра.

При фотовозбуждении в ультрафиолетовой области спектра полученное кварцевое стекло имеет высокое удельное излучение в зеленой полосе спектра (500÷600 нм) с максимумом 521 нм (фиг. 2, сплошная линия). Удельная интенсивность люминесценции полученного материала (фиг. 2, сплошная линия) в 10 раз превышает удельную интенсивность свечения керамики  $Zn_2SiO_4$  в этой же области спектра (фиг. 2, пунктир).

Удельная интенсивность здесь - это отношение интенсивности к объему излучающего слоя, представляющего собой в данном случае поверхностный слой кварцевого стекла размерами 1 см × 1 см × 50 нм.

Новый технический результат предложенного способа - повышение удельной интенсивности излучения полученного стекла и возможность использования его в микроминиатюрных устройствах оптоэлектроники и фотоники, обеспечивается за счет того, что полученное стекло содержит в поверхностном слое монофазные включения в виде кристаллических нанокластеров  $Zn_2SiO_4$ , которые имеют диаметры 4÷10 нм и распределены в поверхностном слое стекла на глубинах 10÷50 нм. При этом высокая интенсивность излучения в зеленой области спектра (500÷600 нм) обеспечена за счет содержания в поверхностном слое стекла монофазных включений в виде кристаллических нанокластеров  $Zn_2SiO_4$ , имеющих диаметры 4÷10 нм, и за счет оптической прозрачности стекла в спектральной области 200÷350 нм.

С целью обеспечения возможности микроминиатюризации компонентов оптоэлектронных устройств монофазные включения в виде кристаллических нанокластеров  $Zn_2SiO_4$  с диаметрами 4÷10 нм распределены в поверхностном слое стекла на глубине 10÷50 нм.

Увеличение диаметра нанокристаллов более 10 нм приводит к плавному снижению удельной интенсивности зеленого излучения (максимум 521 нм) предложенного стекла.

При диаметре нанокристаллов менее 4 нм полоса зеленой люминесценции с максимумом 521 нм в предложенном стекле не проявляется.

Образование нанокристаллов  $Zn_2SiO_4$  в кварцевом стекле на глубинах менее 10 нм приводит к деградации свойств стекла за счет химического взаимодействия с окружающей средой через слишком тонкий защитный слой диоксида кремния. Формирование нанокристаллов на глубинах более 50 нм не соответствует требованиям при создании современных приборов оптоэлектроники и фотоники с повышенной степенью интеграции светоизлучающих компонентов, а также приводит к необходимости пропорционального увеличения энергии и дозы ионного облучения способа получения стекла, что не эффективно.

Повышенная интенсивность излучения полученного предложенным способом стекла в зеленой области спектра является новым, неожиданным техническим результатом изобретения. Другим неожиданным техническим результатом является возможность использования полученного предложенным способом кварцевого стекла в микроминиатюрных устройствах оптоэлектроники и фотоники. Это обеспечивает, в

частности, повышение эффективности работы микроминиатюрных источников света в планарных тонкопленочных волноводных системах.

Изобретение поясняется фигурами, на которых изображены:

фиг. 1 - рентгеновская дифрактограмма предложенного стекла, содержащая рефлекс 110 и 220 фазы  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  и рефлекс А, соответствующий наличию в стекле кристаллических включений в аморфной основе стекла - диоксида кремния  $\text{SiO}_2$ ; по оси абсцисс отложен угол дифракции рентгеновских лучей ( $2\theta$ , град), по оси ординат отложена интенсивность рентгеновского излучения (отн. ед.);

фиг. 2 - спектры излучения предложенного стекла (сплошная линия) и стекла по прототипу (пунктир), по оси абсцисс отложены длины волн излучения в нм, по оси ординат - удельная интенсивность излучения в относительных единицах.

Предложенное кварцевое стекло получают следующим образом.

Имплантацию ионов цинка в кварцевое стекло  $\text{SiO}_2$  осуществляют с помощью ионного источника, работающего в импульсном режиме при указанных ниже в таблице параметрах, а также при величине вакуума  $(1,4 \div 2,5) \times 10^{-4}$  Торр. Перед имплантацией вакуум-камеру ионного источника откачивают турбомолекулярным насосом до давления  $3 \times 10^{-5}$  Торр. Для удаления примесей катода проводят предварительную имплантацию в течение нескольких минут в экран, установленный перед анодом. В качестве катода используют гранулированный цинк чистотой 99,6%, в качестве анода - образцы аморфного кварцевого стекла типа КУ. Перед имплантацией образцы кварцевого стекла промывают в спирте в ультразвуковой ванне.

Отжиг кварцевого стекла после его имплантации ионами цинка производят в воздушной атмосфере с использованием электропечи сопротивления (типа НТ 40/16).

Полученные образцы кварцевого стекла представляют собой плоскопараллельные пластины площадью  $1 \text{ см}^2$ , толщиной 1 мм, с поверхностью оптического качества. Поверхностный слой каждого образца включает нанокластеры  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , нижележащая основа образца состоит из нелегированного диоксида кремния. Фотолюминесценцию полученного кварцевого стекла возбуждают ультрафиолетовым излучением с энергией фотонов в интервале  $3 \div 6 \text{ эВ}$  через монохроматор. Фотолюминесцентные спектры регистрируют с помощью фотоумножителя R6358P Hamamatsu.

В нижеуказанной таблице приведены режимы импульсного облучения ионами цинка основы из диоксида кремния, режимы отжига, а также удельные интенсивности излучения полученных образцов (1, 2, 3) предложенного кварцевого стекла.

В таблице приведены режимы импульсного облучения ионами цинка основы из диоксида кремния, режимы отжига и интенсивности излучения полученных образцов предложенного кварцевого стекла (1, 2, 3).

Номер образца	Длительность и частота повторения импульсов	Импульсная плотность ионного тока и энергия ионов	Доза облучения и температура диоксида кремния	Температура и время отжига	Интенсивность излучения на длине волны 751 нм
	(мс; Гц)	(мА/см <sup>2</sup> ; кэВ)	(ион/см <sup>2</sup> ; °С)	(°С; мин)	(отн. ед.)
1	0,35; 17	0,85; 33	$4,7 \times 10^{16}$ ; 200	870; 60	7850
2	0,3; 12,5	0,8; 30	$4,5 \times 10^{16}$ ; 60	850; 50	6510
3	0,4; 20	0,9; 35	$5 \times 10^{16}$ ; 350	900; 70	6730

Имплантацию ионов цинка в кварцевое стекло  $\text{SiO}_2$  осуществляют с помощью ионного источника, работающего в импульсном режиме при указанных в таблице

параметрах и вакууме  $(1,4 \div 2,5) \times 10^{-4}$  Торр. Перед имплантацией вакуум-камеру ионного источника откачивают турбомолекулярным насосом до давления  $3 \times 10^{-5}$  Торр. Для удаления примесей катода проводят предварительную имплантацию в течение  
 5 нескольких минут в экран, установленный перед анодом. В качестве катода используют гранулированный цинк чистотой 99,6%, в качестве анода - образцы аморфного кварцевого стекла типа КУ. Перед облучением образцы кварцевого стекла промывают в спирте в ультразвуковой ванне.

Отжиг производят в воздушной атмосфере с использованием электропечи  
 10 сопротивления (типа НТ 40/16).

Полученные образцы кварцевого стекла представляют собой плоскопараллельные пластины площадью  $1 \text{ см}^2$ , толщиной 3 мм, с поверхностью оптического качества. Поверхностный слой каждого образца включает нанокластеры цинка, нижележащая основа образца состоит из нелегированного диоксида кремния. Фотoluminesценцию  
 15 полученного кварцевого стекла возбуждают ультрафиолетовым излучением с энергией фотонов в интервале  $3,7 \div 12 \text{ эВ}$  через монохроматор. Фотoluminesцентные спектры регистрируют с помощью фотоумножителя R6358P Hamamatsu.

Фотoluminesцентный спектр излучения образца №1 полученного кварцевого стекла приведен на фиг. 2. Спектры излучения образцов №2 и №3 по форме соответствуют  
 20 спектру образца №1, отличаясь амплитудами излучения, указанными в таблице.

Ниже описаны примеры изготовления образцов предложенного кварцевого стекла. Номера примеров соответствуют номерам образцов в таблице.

Пример 1. Имплантацию ионов цинка в кварцевое стекло ведут с помощью ионного источника, работающего в импульсном режиме с длительностью импульсов 0,35 мс,  
 25 частотой повторения импульсов 17 Гц, импульсной плотностью ионного тока  $0,85 \text{ мА/см}^2$ , дозой облучения  $4,7 \times 10^{16} \text{ ион/см}^2$  и энергией ионов цинка 33 кэВ, при температуре диоксида кремния  $200^\circ\text{C}$ . Последующий отжиг имплантированного ионами цинка кварцевого стекла осуществляют при температуре  $870^\circ\text{C}$  в течение 60 мин в воздушной атмосфере. Интенсивность излучения полученного образца №1 составила 7850 отн. ед.  
 30 в максимуме на длине волны 751 нм, находящейся в ближней, области инфракрасного диапазона.

Пример 2. Имплантацию ионов цинка в кварцевое стекло ведут с помощью ионного источника, работающего в импульсном режиме с длительностью импульсов 0,3 мс,  
 35 частотой повторения импульсов 12,5 Гц, импульсной плотностью ионного тока  $0,8 \text{ мА/см}^2$ , дозой облучения  $4,5 \times 10^{16} \text{ ион/см}^2$  и энергией ионов цинка 30 кэВ, при температуре диоксида кремния  $60^\circ\text{C}$ . Последующий отжиг имплантированного ионами цинка кварцевого стекла осуществляют при температуре  $850^\circ\text{C}$  в течение 50 мин в воздушной атмосфере. Интенсивность излучения полученного образца №1 составила 6510 отн. ед.  
 40 в максимуме на длине волны 751 нм.

Пример 3. Имплантацию ионов цинка в кварцевое стекло ведут с помощью ионного источника, работающего в импульсном режиме с длительностью импульсов 0,4 мс,  
 45 частотой повторения импульсов 20 Гц, импульсной плотностью ионного тока  $0,9 \text{ мА/см}^2$ , дозой облучения  $5 \times 10^{16} \text{ ион/см}^2$  и энергией ионов цинка 35 кэВ, при температуре диоксида кремния  $350^\circ\text{C}$ . Последующий отжиг имплантированного ионами цинка кварцевого стекла осуществляют при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 70 мин в воздушной атмосфере. Интенсивность излучения полученного образца №1 составила 6730 отн. ед. в максимуме на длине волны 751 нм.

## Формула изобретения

Способ получения имплантированного ионами цинка кварцевого стекла из диоксида кремния с поверхностным слоем, содержащим микрокластеры цинка, включающий  
5 имплантацию ионов цинка в кварцевое стекло и отжиг имплантированного ионами цинка кварцевого стекла в воздушной атмосфере, отличающийся тем, что имплантацию ионов цинка проводят в импульсном режиме при длительности импульсов 0,3-0,4 мс, частоте повторения импульсов 12,5-20 Гц, импульсной плотности ионного тока 0,8-0,9  
10 мА/см<sup>2</sup>, дозе облучения (4,5-5)·10<sup>16</sup> ион/см<sup>2</sup>, энергии ионов цинка 30-35 кэВ и температуре диоксида кремния 60-350°C, а отжиг проводят при температуре 700-900°C в течение 50-70 мин.

15

20

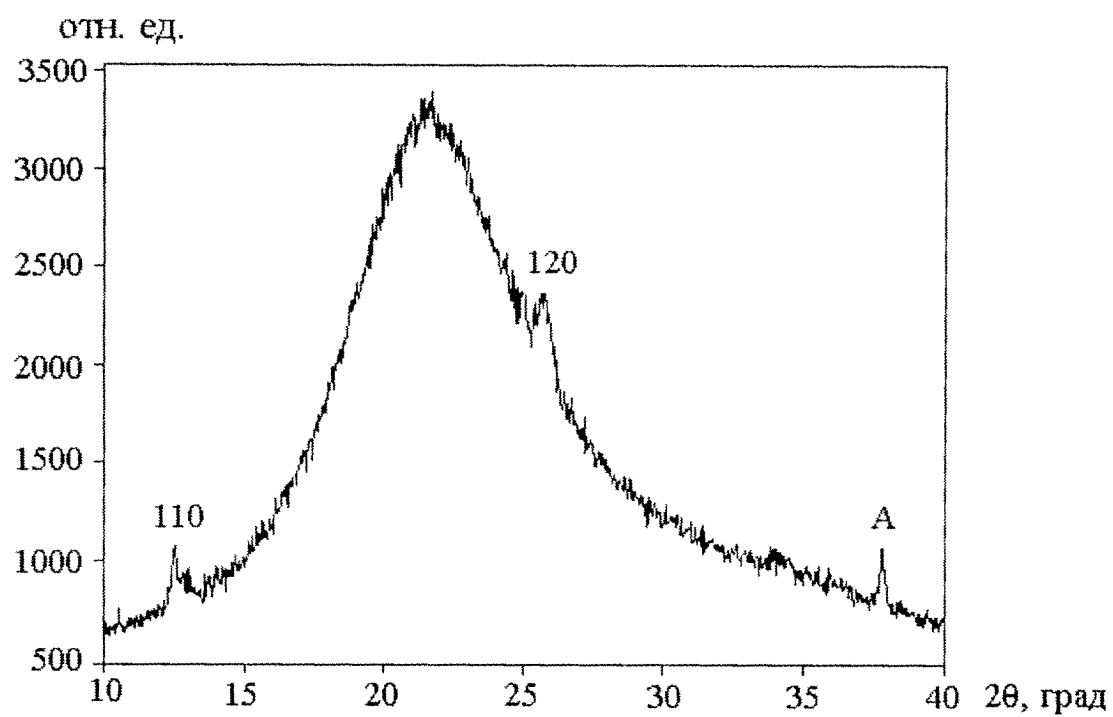
25

30

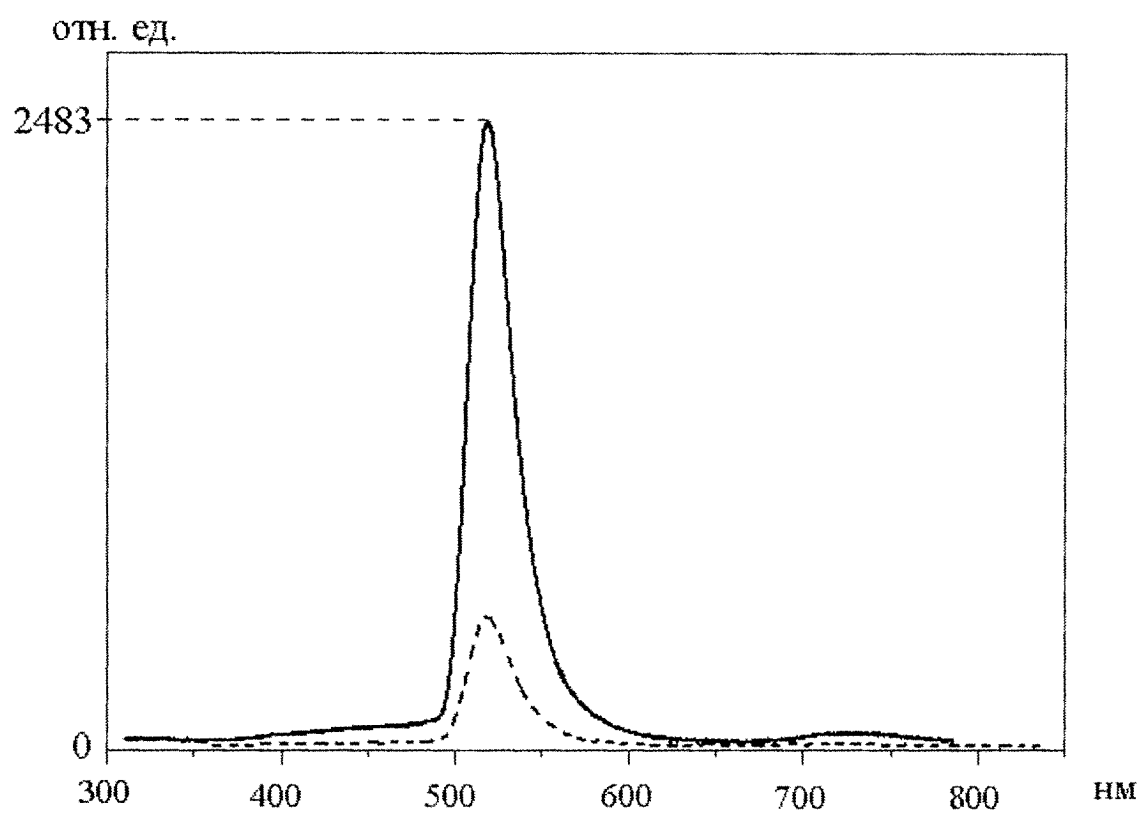
35

40

45



Фиг.1



Фиг.2